

JAPANESE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-104116

(43)Date of publication of application : 29.06.1982

(51)Int.Cl.

G02F 1/17  
C09K 9/00

(21)Application number : 55-180689

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 19.12.1980

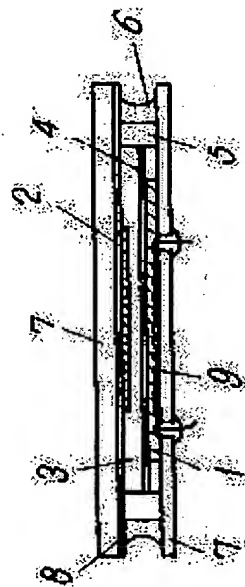
(72)Inventor : TONOMURA TADASHI  
SEKIDO SATOSHI

## (54) ELECTROCHROMIC DISPLAY BODY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To decrease potential fluctuations and reduce color irregularities during constant potential driving by using a counter electrode made by binding an oxidation-reduction system of transition metal ions to a carbon electrode via org. high polymer electrolyte.

**CONSTITUTION:** A carbon electrode of graphite fiber mat or the like is impregnated with an org. high polymer electrolyte[e.g.; poly-2(or 4)-vinyl pyridine] soln., after which it is immersed in an aq. oxidation-reduction system[e.g.;  $K_4Fe(CN)_6$ ] soln. of transition metal ions, whereby a counter electrode 1 is obtained. Thence, said electrode 1 and a reflection plate 7 are disposed on a glass substrate 7 provided with a stainless steel current correcting net 9 for counter electrode, and this substrate 7 and a glass substrate 7 provided with an ITO transparent electrode 8 and display electrodes 2 consisting of a transition metal compound (e.g.;  $WO_3$ ) are opposed by way of a spacer 5 and electrolyte 3 is injected therebetween, after which these are sealed by means of an adhesive agent 6. Thereby, the electrochromic display body of which the speed does not lower at  $\geq 105$  cycles of coloring and color fading is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-104116

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月29日

G 02 F 1/17

7267-2H

C 09 K 9/00

7229-4H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ エレクトロクロミック表示体

⑯ 発明者 関戸聡

⑰ 特 願 昭55-180689

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑱ 出 願 昭55(1980)12月19日

⑰ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑲ 発 明 者 外邨正

門真市大字門真1006番地

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑲ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

エレクトロクロミック表示体

2. 発明の名称

(1) 表示極に遷移金属化合物を用いた電解質溶液型エレクトロクロミック表示体において、カーボン電極に有機高分子電解質を介して遷移金属イオンの酸化還元系が結合されてなる対極を用いたことを特徴とする溶液型エレクトロクロミック表示体。

(2) カーボン電極が、黒鉛繊維マットよりなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック表示体。

(3) 有機高分子電解質が、ポリ-2あるいは4-ビニルピリジンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック表示体。

3. 発明の詳細な説明

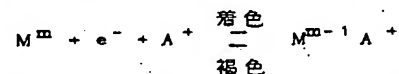
本発明は、遷移金属化合物  $WO_3$ 、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$

等を表示極とした電解質溶液型のエレクトロクロミック表示体（以下ECDと略す）に関し、特

に、電流容量の大きな対極材料を提供することで、電位変動が小さく、定電位駆動時の色むらを低減したECDを提供することを目的とする。

近年、労働的表示素子の中で、 $WO_3$ に代表される遷移金属化合物の電気化学的酸化還元反応を利用したエレクトロクロミックディスプレイは、液晶に代わって、表示色が鮮やかで、コントラストが高く、一旦電界を用いて書き込みを行うと、その後電界による保持を行わなくとも表示を持続できるメモリー機能を有している点から、今後の表示デバイスとして有望視されている。

現在、ECD素子として、 $WO_3$ 、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ 等の遷移金属薄膜を用いたもので、電解質水溶液、有機電解液を用いる液型が一般であり、



(Mは遷移金属、 $A^+$ は、通常、水溶液では、 $H^+$ 、有機電解質では $Li^+$ である)

て表されるような、電子と陽イオンとの同時の出入りを伴う半電池反応が可逆的に起って、着色、

褐色が行われている。

以上に示した半電池反応をすみやかに進行させるためには、十分な電流容量を有した可逆的な半電池が対極として必要となる。すなわち、着色反応（還元反応）が起っているときには、この反応の速度よりも十分に速い速度を有した酸化反応を行うことのできる対極が必要であり、逆に褐色反応が行われているときには、還元反応を十分に速い速度で行なう対極が必要である。

従来の対極としては、表示電極よりも大きな対向面積を有した、前もって半ば $M^{n-1}$  A状態にされた表示極と同一の材料が主に用いられていたが、電流容量は、表示極との幾何学的な大きさで決まるため、せいぜい3～4倍程度であり、十分な電流を電圧の変動なくして供給できず、このため対極の電位変動が生じ、褐色速度が遅くなったり、色むらが生じる欠点を有している。

また、対極の電流容量を向上させる方法として、表示極の材料の粉末を若干量の結着剤とカーボンを混合することで得られるペーストを板状に塗

布することによって対極として用いる試みや、鉄などの遷移金属微体を若干量の結着剤といっしょにカーボン粉末と混合することで得たペーストを板状に成型化工することによって対極として用いる試みがなされているが、いずれも、着色と褐色のサイクルが $10^5$ 回を越すあたりから、電極の膨潤による電極内部における粒子間の電気的な接点の不良によると考えられる電位変動が生じ、やはり褐色速度が遅くなったり、色むらの欠点が出てくる。

本発明は、新規な構造の対極を用いることにより、従来における上述のような欠点を除こうとするものである。すなわち、高分子電解質を介して、化学的にカーボン（黒鉛）粉末と結合された遷移金属の酸化還元系よりなる対極により、 $10^5$ 以上のサイクルにおいても速度が遅くならない、色むらの出ないECDを提供するものである。以下本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

ITO透明電極 ( $1 \times 2 \text{ cm}$ ,  $91 \text{ mol\%}$ ,  $\text{SnO}_2$   $9 \text{ mol\%}$ ,  $\sim 100 \text{ \AA/cm}$ ) を有したガラス基板上

に、 $\text{WO}_3$  膜をRFスパッタ法 (RF電力200 W, A: 100.1 Torr, 成長速度 $\sim 200 \text{ \AA/分}$ , 基板温度 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ ) で表示電極形状にメタルマスクを使用して $\sim 5000 \text{ \AA}$ の厚さに形成して表示極とした。

0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液を電解液として用いた。

対極：カチオン性有機高分子電解質として平均分子量が $5 \times 10^5$ のポリ-4ビニルピリジンを0.5wt%溶解したメタノール溶液中に、線径 $\sim 6 \mu$ の黒鉛繊維よりなる厚さ $0.2 \text{ mm}$ の黒鉛繊維マットを浸して、メタノール溶液を含浸させた後引き上げ、メタノールを真空乾燥により散逸させて、黒鉛繊維表面が、見かけの厚さが約 $10 \mu\text{m}$ 程度の多孔性のポリ-4ビニルピリジン有機高分子電解質膜で被われた黒鉛繊維マットが得られる。次に、このようにして得られた有機高分子電解質膜付きの黒鉛繊維マットを、遷移金属イオンの酸化還元系としてフェロシアン化カリウム ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) を $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  含んだ

水溶液中に浸した後、水洗して対極を得る。このようにして得られた対極は、電流容量として $\sim 70 \text{ mC/cm}$ 有しており $\text{WO}_3$ 表示極に比べて対向単位面積当りの電流容量が20～30倍となり、またこの電流容量は、先述した、有機高分子電解質膜の黒鉛繊維マットへの付着工程、酸化還元系の付着工程をくり返すことで $\sim 100$ 倍程度まで任意かつ容易に向上できるのが大きな特徴である。

第1図は、以上のようにして得られた対極1を有したECDの断面図を示している。2は表示極、3は電解液、4は多孔質アルミナ板よりなる反射板、5はテフロン樹脂製のスペーサー、6はエポキシ接着剤、7はガラス基板、8はITO透明電極、9は対極用ステンレス集電ネットである。

本発明によるECDの着色は、表示極に、対極に対して $-1.2 \text{ V}$ の電圧を印加することで行われ、褐色は $+1.2 \text{ V}$ の電圧を印加することで行われる。着色および消去の際の応答時間は $\sim 20 \text{ msec}$ であり、初期の着色時の色濃度と漂白時の色濃度の比を100としたとき、 $10^5$ サイクル後に

おいても、この比は、100に近くほとんど変化しなかった。また、褐色時濃度比が5以上になる色むらは全く発生しなかった。

なお、表示極に、 $WO_3$ の代わりに、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ を用いた場合においても、上述した $WO_3$ を用いた場合と同様な結果が得られる。

また、有機高分子電解質として、平均分子量が、 $3 \times 10^5$ のポリ-2-ビニルピリジンを用いても同様な良好な結果が得られる。

#### 実施例2

実施例1と同様にして $WO_3$ を表示極とし、電解液として0.5M  $H_2SO_4$ 中に $WO_3$ 粉末と $TiO_2$ 粉末を懸濁させた水溶液を用いた。

対極：カチオン性有機高分子電解質として平均分子量が $3 \times 10^5$ のポリ-2-ビニルピリジンを用いた。0.5wt%溶解したメタノール溶液中に、線径 $\sim 8\mu$ の黒鉛繊維よりなる厚さ0.2mmの黒鉛繊維マットを浸して、メタノール溶液を含浸させた後、引き上げ、メタノールを真空乾燥により散逸させて、黒鉛繊維表面が、見かけ厚みが約 $\sim 8\mu$ m程

度の多孔性のポリ-2-ビニルピリジン有機高分子電解質膜で覆われた黒鉛繊維マットが得られる。次に、このようにして得られた黒鉛繊維マットを、遷移金属よりなる酸化還元系として、塩化イリジウム塩 $[(NH_4)_3IrCl_6]$ を、 $5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 含みかつ、酢酸を0.2mol/l含む水溶液中に浸した後、水洗いして対極を得る。

このようにして得られた対極は、電流容量として $\sim 50 \text{mC/cm}^2$ 程度で、実施例1の対極よりやや劣るが、 $WO_3$ 表示極と較べるとやはり20倍以上の電流容量を有している。

第2図は、以上のようにして得られた対極10を有したECDの断面図である。11は電解液である。その他、第1図と同一番号のものは、第1図と同一の構成要素であることを示している。

本ECDの応答時間は、 $\sim 25 \text{msec}$ である。

また、実施例1と同様に、 $10^6$ サイクル後ににおける着色時の色濃度と褐色時の色濃度との比は、初期のそれを100としたとき、ほとんど100に近く変化はなかった。

これは恐らく、従来、金属酸化物粒子あるいは金属粒子をカーボン粒子と若干量の結着剤とを混合して得られるペーストを透明電極に塗布するか、あるいは金属性の集電体ネットに塗布して対極を得ていたのに対して、本発明においては、カーボン電極の表面の化学的な修飾現象を利用することで酸化還元系を固定することができるため、あらかじめ修飾されるカーボン電極として、従来のようなカーボン粒子が有機の結着剤で結着された電極でなく、カーボンの焼結体、あるいは黒鉛繊維等のカーボンのみよりなる構造体電極を使用することが出来るため、長期のECDの使用に際して、カーボン電極の膨潤による色むら等が生じ難くなるものと考えられる。そして、本発明の実施例で用いた、有機高分子電解質であるポリ-2あるいは4-ビニルピリジンは、通常有機高分子電解質として代表的なポリアクリル酸のような、高分子鎖を有するカルボン酸と違って疎水性を有するため、有機高分子電解質の中でも、より強固にカーボン電極に付着することが出来るため実施例1

2に示したような効果が得られたものと考えられる。

ちなみに、平均分子量が $3 \times 10^5$ のポリアクリル酸を有機高分子電解質として用いた対極では、この場合、ポリアクリル酸は、アニオン性の電解質であるので、遷移金属イオン酸化還元系として $Ru(NH_3)_6^{3+}-Ru(NH_3)_6^{2+}$ を用い、対極に $Ir(OH)_x$ を用い、0.5MのNaOHを電解液としたECDを構成して、サイクルテストを行ったところ、 $\sim 10^4$ サイクルを過ぎたところで褐色不能となった。表示極を新にして、サイクルをくり返したが、着色不能であった。このことは、ポリアクリル酸を高分子電解質として用いた場合、 $\sim 10^4$ サイクルまでであれば対極として使用可能であるが、ポリ-2あるいは4-ビニルピリジンに較べると、ややサイクル寿命が劣る。以上のようなことから、有機高分子電解質としてはポリ-2あるいは4-ビニルピリジンが好適である。

以上のように、本発明によれば、電位変動が小さく、定電位駆動時の色むらを低減したECDを

容易に得ることができる。

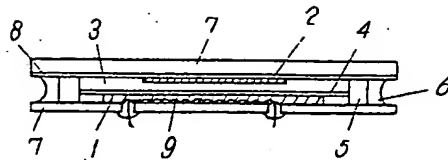
#### 4、図面の簡単な説明

第1図、第2図は本発明の実施例1、2のそれぞれにおけるエレクトロクロミック表示体の断面図である。

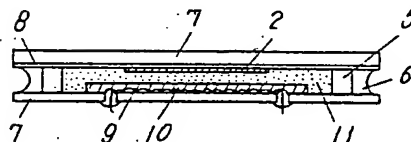
1、10……対極、2……表示板、3……電解液。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



### 手続補正書(方式)

昭和56年4月8日

特許庁長官殿



#### 1 事件の表示

昭和56年特許願第180689号

#### 2 発明の名称

エレクトロクロミック表示体

#### 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名 称 (582) 松下電器産業株式会社  
代 表 者 山 下 俊 彦

#### 4 代 理 人 〒571

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男  
(ほか1名)



(連絡先 電話(東京)437-1121 特許分室)

#### 5 補正命令の日付

昭和56年3月31日

#### 6 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄(明細書第1頁第4行8~同頁第16行8)上

#### 7 補正の内容

別紙の通り補正いたします。

56.4.10

#### 2、特許請求の範囲

- (1) 表示極に遷移金属化合物を用いた電解質溶液型エレクトロクロミック表示体において、カーボン電極に有機高分子電解質を介して遷移金属イオンの酸化還元系が結合されてなる対極を用いたことを特徴とするエレクトロクロミック表示体。
- (2) カーボン電極が、黒鉛繊維マットよりなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック表示体。
- (3) 有機高分子電解質が、ポリ-2あるいは4-ビニルピリジンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエレクトロクロミック表示体。